

## 合成アルコールプロセスにおける気液平衡の測定ならびに推算に関する研究

著者	鈴木 和彦
号	1113
発行年	1989
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/12062">http://hdl.handle.net/10097/12062</a>

氏 名	鈴 木 和 彦
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 2 年 2 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 54 年 3 月 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻 前期 2 年の課程修了
学 位 論 文 題 目	合成アルコールプロセスにおける気液平衡の測定 並びに推算に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 高橋 信次 東北大学教授 鈴木 睦 東北大学教授 新井 邦夫

## 論 文 内 容 要 旨

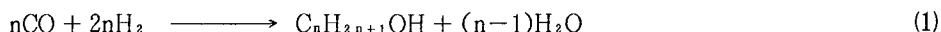
### 第 1 章 緒 論

水素と一酸化炭素からなる合成ガスより製造されるメタノールからヘキサノールまでの混合物である合成アルコールは、石油系ガソリンに適量添加することによりオクタン価を高め、メタノール単体の混合の様に微量水分による相分離を起こすことが少ない燃料油である。本研究では、合成アルコールプロセスの気液平衡系に近い多成分系気液平衡データと推算上必要となる異分子間相互作用を補正するための二成分系気液平衡データを実測すると共に、本プロセスに関連する低分子量の無極性及び極性分子に適用できる状態方程式を開発し、合成アルコールプロセスの高圧分離系設計に利用できる状態方程式として整理することを試みた。

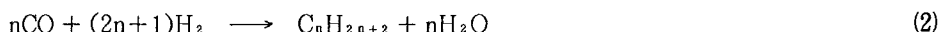
### 第 2 章 気液平衡の測定並びに推算に関する既往の研究及び研究方針の設定

合成アルコールプロセスの反応は、合成ガスからアルコール(1)と炭化水素を生成する反応(2)と水性ガス平衡(3)がある。

主反応



副反応





アルコール、炭化水素の生成物分布は、Schultz-Flory 分布に従い、多種類の炭素数を持った分子が生成されるが、炭素数の多い分子は生成されにくいので炭素数 3 までの生成物を考えた。その結果、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水、メタン、エタン、プロパン、メタノール、エタノール、n-プロパノールの 10 成分系で合成アルコールプロセスの気液平衡系を近似した。この系での気液平衡測定と推算を行うために、実験装置、気液平衡データ、気液平衡推算方法の 3 項目について調査した。その結果、測定法は大別して、露点沸点法、静置法と流通法の 3 通りがあるが、本研究では毒性ガスの一酸化炭素を使用するので静置法を採用した。また、推算上必要な二成分間の異分子間相互作用パラメータを定めるために対応する 45 通りの二成分系実験データを調査し、二酸化炭素-n-プロパノール系、メタン-エタノール系、メタン-n-プロパノール系とエタン-n-プロパノール系の気液平衡データが公表されていないことが分かり、10 成分系の気液平衡と共にこれらの二成分系を測定対象とした。さらに、気液平衡の推算法としては本気液平衡系が超臨界ガス分を含むために状態方程式による推算方法が適当であると考え、3 次 van der Waals 型状態方程式の代表的な例を調べた。3 次 van der Waals 型状態方程式は実在気体の状態方程式として開発されてきた式であり、液体積の推算精度がガス体積のそれに比較して劣るので、純物質の実測臨界点の再現と液体積推算精度の向上が必要であるとした。混合則については、簡易型混合則、局所モル分率混合則と密度依存混合則について述べ、極性物質を含む混合系には純物質と混合物とで状態方程式の体積に関する次数を変更せずに、低密度域でランダム配置を表わし高密度域で局所的分子配置を表わす必要があるとした。

### 第 3 章 静置式気液平衡測定装置による高圧気液平衡の測定

製作した静置式気液平衡測定装置は、内容積 500cc の平衡セルを備え、循環ポンプによる気液の外部循環が出来る仕様とすると共に、10 成分系の気液平衡データを測定するためにサンプリングバルブやガスクロマトグラフのカラム構成に工夫を凝らした。この装置を用いて二酸化炭素-メタノール系について測定値を文献値と比較することにより装置及び測定方法の妥当性を確認した後、平衡温度 313.4K と 333.4K にて、第 2 章で測定対象とした 4 種類の二成分系に二酸化炭素-エタノール、エタン-エタノール系を加えた 6 種類の二成分系と 1 種類の 10 成分系気液平衡データを測定した。10 成分系の気液平衡測定では、合成アルコールプロセスの代表的な生成物分布より得られる気液組成を用いて実験した。図 1 に低沸点成分の平衡比 (K 値) と圧力の関係を示すが、すべての成分の平衡比は、圧力の増加と共に減少することが確認された。

### 第 4 章 純物質に対する Significant Structure Model を用いた状態方程式

van der Waals 型状態方程式は、経験的な形で引力項の改良、すなわち温度関数形の変更、さらには状態方程式に含まれるパラメータ数の追加といった方法で状態方程式の改良がなされている。この状態方程式は、気体状態から始まったので気体の体積推算精度は高いが、液体の体積推算精度

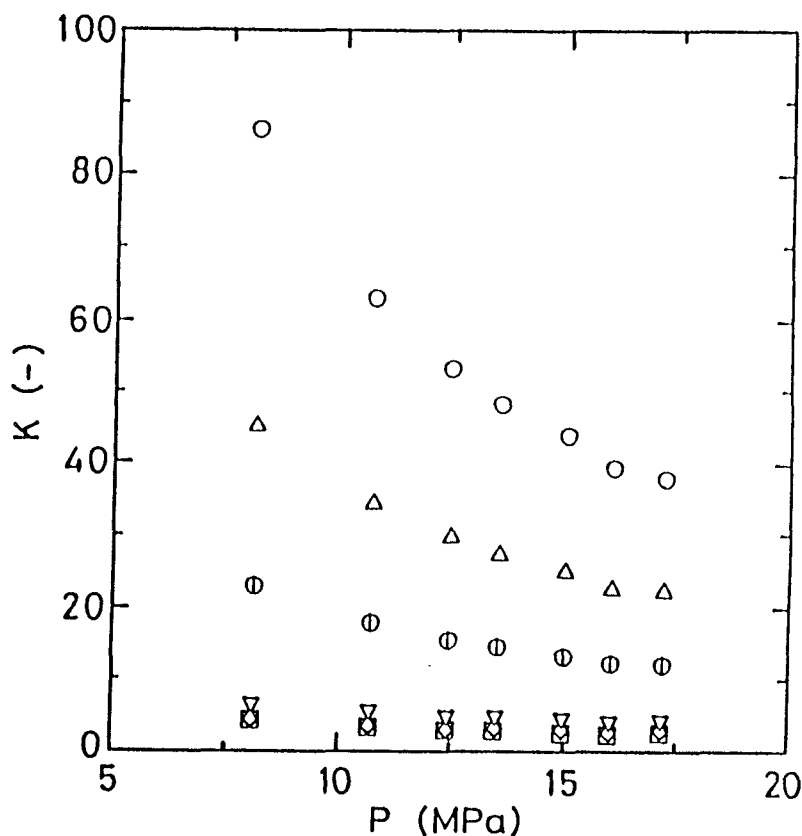


Fig. 1 K-values for the ten component system at 313.4 K

○; H<sub>2</sub>, △; CO, □; CO<sub>2</sub>, ⊙; CH<sub>4</sub>,  
▽; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ◇; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

が悪い。そこで、液体論の中で、Eyring らの提案した Significant Liquid Structure Model を改良して、系のポテンシャルエネルギーを van der Waals 状態方程式から想定される van der Waals 型ポテンシャルエネルギーと Mie 型ポテンシャルエネルギーとを最密充填体積を中心にした体積平均で表わした。この考え方を基本として、下記に示す 4 定数を持つ体積に関して 8 次の状態方程式を定めた。

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{1}{V(V+d)} \left[ a \left( 1 - \frac{2V_0}{V} \right) + cV_0 \left\{ \left( \frac{V_0}{V} \right)^2 - 2 \left( \frac{V_0}{V} \right)^6 \right\} \right] \quad (4)$$

$$V_0 = 3b / \pi\sqrt{8}$$

本式は、臨界温度、臨界圧力、臨界体積、排除体積及び 1 つの経験的パラメータから決定される。

合成アルコールプロセスに直接関係する 10 成分を含めて、29 種類の無極性物質と 16 種類の極性物質について純物質の飽和物性推算精度を検討した結果、本式は実測臨界点を正確に再現し、飽和液

体積の推算誤差においては水素を除いて3%以下であり、代表的な3次 van der Waals 型状態方程式である Soave-Redlich-Kwong 式 (SRK) や Patel-Teja 式 (PT) よりも推算精度に優れている。飽和蒸気圧、飽和ガス容積、蒸発潜熱に関して、3式は同程度の推算誤差を与えた。また、等温下の PVT 関係推算においても、本式は臨界点近傍並びに高密度域で高い推算精度を与えた。さらに、本式の汎用化を計るために、無極性物質については排除体積と経験的パラメータの一般的推算方法を定めた。

## 第5章 Significant Structure Model を用いた状態方程式の混合物への適用

混合系においては、局所的分子配置の違いにより近接分子間の相互作用に違いが生じ、物性推算精度に影響を及ぼす。そこで、分子配置を Wilson の経験的分子配置モデルで近似して近接分子間相互作用を定めた。本モデルでは異分子間相互作用パラメータを  $K_{ij}$  の1個にするために、Wilson 型エネルギーパラメータを、本研究のモデルが球形のセルを考えている点を踏まえて、エタンの炭素結合距離と排除体積の直径との比で表わされる無次元長さ当りの残余内部自由エネルギーとした。本状態方程式の混合則を下記に示す。

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{RT}{V-b_m} - \frac{1}{V(V+d_m)} \left[ a_m \left( 1 - \frac{2V_{0m}}{V} \right) + c_m V_{0m} \left\{ \frac{V_{0m}}{V} \right\}^2 - 2 \left( \frac{V_{0m}}{V} \right)^5 \right] \quad (5) \\
 a_m &= \sum_{(i)} \sum_{(j)} x_i x_j a_{ij}, \quad a_{ij} = (1-k_{ij}) \sqrt{(a_i a_j / V_{0i} V_{0j})} V_{0ij} \\
 b_m &= \sum_{(i)} \sum_{(j)} x_i x_j b_{ij}, \quad b_{ij} = (b_i + b_j) / 2 \\
 c_m &= \sum_{(j)} \sum_{(i)} x_i x_j c_{ji} \exp(-\lambda_{ji} / kT) / \Lambda_i \\
 c_{ij} &= (1-k_{ij}) \sqrt{c_i c_j}, \quad \lambda_{ji} = -(2/zN_A) (\Delta U'_{ji} / L_{ji})_{v=b} \\
 \Lambda_i &= \sum_{(j)} x_j \exp(-\lambda_{ji} / kT) \\
 \Delta U'_{ji} &= (1-k_{ij}) \sqrt{\Delta U'_i \Delta U'_j}, \quad L_{ji} = (\sqrt[3]{6b_{ji} / \pi N_A}) / L_{c-c} \\
 L_{c-c} &= 1.379 \text{ \AA}, \quad z = 10 \\
 d_m &= \sum_{(i)} \sum_{(j)} x_i x_j d_{ij}, \quad d_{ij} = (d_i + d_j) / 2 \\
 V_{0m} &= \sum_{(j)} \sum_{(i)} x_i x_j V_{0ij}, \quad V_{0ij} = (V_{0i} + V_{0j}) / 2
 \end{aligned}$$

この混合則の特徴は、純物質と混合物とで体積に関する状態方程式の次数を変えずに、異分子間相互作用パラメータ1個を用いて低密度域でランダム配置を高密度域で局所的な分子配置を表わしている点である。本混合則を用いて、極性物質を含む二成分系について気液平衡と過剰量の推算を行った所、本式はSRK式やPT式よりも小さい推算誤差を与えた。

## 第6章 合成アルコールプロセスにおける気液平衡推算

本章では、Significant Structure Model を用いた状態方程式とSRK式の異分子間相互作用パラメータを合成アルコールプロセスの代表的気液平衡系として近似した10成分系に対応する45組の二成分系気液平衡データから定め、10成分系気液平衡を推算して実測したデータと比較検討した。本状態方程式による推算結果は、SRK式に比較して10成分系の蒸気圧推算では約半分の推算誤差

を示すと共に、平衡比の検討でも優れた推算結果を得た。これは、本状態方程式が純物質の物性推算精度を改善している点と、異分子間相互作用パラメータ値相互間の変動範囲が、SRK式のそれよりも小さいために10成分系の推算でも安定した推算精度を与えたと考えられる。

## 第7章 総 括

本研究の結果を纏めて総括とした。

### 使用記号

$k$  = ボルツマン定数,  $k_{ij}$  = 異分子間相互作用パラメータ,  $N_A$  = アボガドロ数,  $P$  = 圧力,  $R$  = 気体定数,  $T$  = 絶対温度,  $\Delta U'$  = 残余内部自由エネルギー,  $V$  = モル分子容,  $V_o$  = 最密充填体積,  $x$  = モル分率,  $z$  = 配位数,  $a, b, c, d$  = 定数,  $L, \Lambda, \lambda$  = パラメータ

### 添字

$i, j$  = 成分の値,  $m$  = 混合物

### 注

$\Sigma_{(j)}$  は  $\Sigma$  を示す。  
 $i=1$

## 審 査 結 果 の 要 旨

水素と一酸化炭素よりなる合成ガスを原料とする合成アルコールの製造はオクタン価の高い石油代替燃料油製造プロセスとして将来的にも極めて重要なものである。本プロセスの構築のためには触媒の開発は勿論のこと、プロセス下流部における高圧分離系の設計が極めて重要な因子となる。しかし、本分離系は高圧下で無極性、極性分子の共存する多成分系であり、その気液平衡データも少なく、また既存の状態方程式による推算精度も十分ではない。

本論文は、合成アルコールプロセスで取り扱われる様な極性物質を含む多成分系高圧気液平衡の推算法の確立を目的としたもので、全編7章より成る。

第1章は緒論であり、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、合成アルコールプロセスの主生成物である炭素数3までのアルコールと軽質炭化水素、副生成物の水と二酸化炭素及び原料である水素と一酸化炭素の10種類の物質について、これらの成分より成る系の気液平衡データを調査・収集し、いくつかの二成分系と十成分系気液平衡の必要性を指摘している。さらに、既往の状態方程式による高圧気液平衡推算を検討し、その問題点明確にしている。

第3章では、高圧気液平衡測定装置の開発と製作を行い。測定法の健全性を確認し、前述の二成分及び十成分系の高圧気液平衡の測定を行っている。

第4章では、EyringのSignificant Structure Modelを応用して、低密度から高密度領域まで表現しうるポテンシャルエネルギー式をvan der Waals型とMie型ポテンシャルの最密充填体積を基準とした体積平均で表し、4定数を持つ体積に関して8次の新しい状態方程式を提案している。本式を2章で述べた10種類の物質を含めた29種類の無極性物質と16種類の極性物質の気液飽和物性の相関に適用した結果、本式は、飽和蒸気圧、飽和気体密度、蒸発潜熱の推算精度が従来の式と同程度以上に高く、実測臨界点を再現し、しかも、従来の式の問題点である飽和液密度の推算精度が優れていることを示している。

第5章では、近接分子の配置をWilson型分子配置モデルで近似し、一個の異種分子間相互作用パラメーターを含む混合則の導出を行った。本混合則を用いることにより、前章で提案した状態方程式は、多成分系の気液平衡および混合過剰量を従来の式よりも精度よく推算出来ることを明らかにしている。

第6章では、本状態方程式を合成アルコールプロセスの高圧分離系の設計に適用するため、前述の10の物質の45個の二成分系の組合せに対応する各異種分子間相互作用パラメータをそれぞれの系の気液平衡データから決定し、本研究で測定した十成分系気液平衡の推算を行っている。その結果、本状態方程式は設計に必要な十分な精度を有することを示している。

第7章は本論文の結論である。

以上要するに本論文は工業的にも必要な極性成分を含む多成分系高圧気液平衡の精度の高い推算を可能にしたもので、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。